

SOLUBILIZATION OF DYES INTO AROMATIC HYDROCARBON SOLVENT

Patent number: JP52108427
Publication date: 1977-09-10
Inventor: NIIMURA ISAO; MAEDA SHIGEO; HOSHINO KENICHI;
SAKAI TAKAYUKI
Applicant: HODOGAYA CHEMICAL CO LTD
Classification:
- **international:** C08L71/02; C09B67/00
- **european:**
Application number: JP19760025049 19760310
Priority number(s): JP19760025049 19760310

Report a data error here

Abstract of JP52108427

PURPOSE: Mixing dyes with a specific copolymer derived from a polypropylene glycol and ethylene oxide easily makes them solubilizable into an aromatic hydrocarbon solvent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

公開特許公報

昭52—108427

⑤Int. Cl.²
C 09 B 67/00
C 08 L 71/02

識別記号

⑥日本分類
23 A 0
25(1) D 61

庁内整理番号
6561—47
7133—45

④公開 昭和52年(1977)9月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全16頁)

④染料の芳香族炭化水素系溶剤への可溶化方法

①特 願 昭51—25049
②出 願 昭51(1976)3月10日
⑦発 明 者 新村勲
東京都北区王子6丁目2番60号
保土谷化学工業株式会社中央研
究所内
同 前田繁雄
東京都北区王子6丁目2番60号
保土谷化学工業株式会社中央研

究所内

⑧発 明 者 星野賢一
東京都北区王子6丁目2番60号
保土谷化学工業株式会社中央研
究所内
同 酒井隆行
東京都北区王子6丁目2番60号
保土谷化学工業株式会社中央研
究所内
⑨出 願 人 保土谷化学工業株式会社
東京都港区芝罘平町2番地1

明 細 書

系溶剤に染料を可溶化する方法に関する。

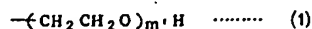
更に詳細には、本発明は一般式

1. 発明の名称

染料の芳香族炭化水素系溶剤への可溶化方法

2. 特許請求の範囲

一般式

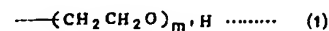
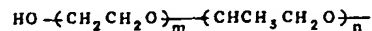


(式中nは15～50の整数、m+m'は5～30の整数を表わし、m+m'+nの合計は20～80である)

で表わされるポリプロピレングリコールとエチレノキサイドとの混合物で混合処理することとを特徴とする染料の芳香族炭化水素系溶剤への可溶化方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はベンゼン、トルエン、キシレン、シメリン、ナフタリン、ステレンなどの芳香族炭化水素



(式中nは15～50の整数、m+m'は5～30の整数を表わし、m+m'+nの合計は20～80である)

で表わされるポリプロピレングリコールとエチレノキサイドとの混合物で混合処理することによって金属錯塩染料、銅フタロシアニン染料および分散染料を芳香族炭化水素系溶剤へ可溶化する方法に関するものである。

従来溶剤可溶型の染料としては現在までに2:1型金属錯塩染料を脂肪族アミン、脂環族アミンあるいは異節環状アミンで造塩処理したもの(特公昭41-12915号 明細書、特公昭44-6397号 明細書)、脂肪族系第4アンモニウム塩で造塩処理したもの(特開昭48-8316

号 明細書)、銅フタロシアニン染料としては現在までにスルホン酸基をもつ銅フタロシアニン染料をアルキルアミンで造塩処理したもの(ザボンファストブルーHFL、BA8F社製品 染料便覧、新版、865頁、有機合成化学協会編)あるいはアルコキシアルキルアミンで造塩処理したもの(特公昭44-3218号 明細書)、酸性染料としては脂環族アミンで造塩処理したもの(ザボンファストイエローCGO、BA8F社製品 染料便覧840頁 有機合成化学協会編)などが公知となっている。しかしながらこれらの染料はいずれもエタノール、アセトン、メチルセロソルブ、メチルエチルクトン、エチレングリコール、酢酸エチル、n-ブタノールなどの極性のある有機溶剤に溶解するものであり、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、シメン、ナフタリンなどの芳香族炭化水素系溶剤には、ほとんど溶けず、かりに溶けたとしてもその量は非常に僅かである。

これに対し本発明者らは、芳香族炭化水素系溶剤に可溶な染料について種々研究した結果、一般

- 3 -

る。またさらに炭化水素系溶剤に可溶な銅フタロシアニン染料の製造法として特願昭48-59698号の特許を出願中であり、これは銅フタロシアニンスルホン酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩をN-アルキル置換アルキレンジアミンの脂肪酸塩で造塩処理することに関するものであり、また銅フタロシアニン染料を炭化水素系溶剤に可溶化する方法として特願昭50-48653号の特許を出願中であり、これは銅フタロシアニンスルホン酸の脂環族アンモニウム塩または脂環族アンモニウム塩をN-アルキル置換アルキレンジアミン脂肪酸塩で混合処理する方法に関するものである。

これに対し本発明の方法は、一般式(1)で表わされるポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合物と染料とをただ単に混合処理することによって、容易に染料を芳香族炭化水素系溶剤に可溶型とするものである。

すなわち本発明の第一方法では、染料をトルエン、キシレン、シメン、スチレン、ナフタリンな

式(1)で表わされるポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合物でただ単に物理的に混合処理することにより、これらの染料がスチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、ナフタリンなどの芳香族炭化水素系溶剤に予想以上の溶解性をもつことを見出し、本発明を完成した。

本発明者らは、すでに炭化水素系溶剤に可溶な2:1型金属錯塩染料の製造法として特願昭48-60325号および特願昭48-44223号の特許を出願中であり、これらはいずれも2:1型金属錯塩染料のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩をN-アルキル置換アルキレンジアミンの脂肪酸塩で造塩処理することを特徴とする方法である。また2:1型金属錯塩染料を炭化水素系溶剤に可溶化する方法としては特願昭50-28650号の特許を出願中であり、これは2:1型金属錯塩染料の脂環族アンモニウム塩または脂環族アンモニウム塩をN-アルキル置換アルキレンジアミンの脂肪酸塩で混合処理する方法であ

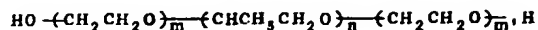
- 4 -

どの芳香族炭化水素系溶剤の中に分散し、かき混ぜながら加温下、一般式(1)で表わされるポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合物を少なくとも染料の使用量の100%以上好ましくは150~200%加えることによって上記溶媒中に容易に可溶化することができる。この場合、ポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合物を添加することによって染料は芳香族炭化水素系溶剤に溶解していくが、完全に溶解した液をそのまま染料濃厚溶液として使用しても良く、また使用した溶剤を回収し、ペースト状として使用しても良い。

さらに第二の方法では、染料と一般式(1)で表わされるポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合物との混合物を3本ロール上でただ単に常温あるいは加温下で練ることにより、所望の溶剤に可溶な染料を容易に得ることができる。この場合使用されるポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合物は染料に対し、一般に100%以上好ましくは200%以上であり、

容易に芳香族炭化水素系溶剤に可溶なペースト状の染料組成物が得られる。

本発明の方法に使用する各種ポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合物としては、たとえば下記構造式



- | | |
|------------|-------------|
| 1) n = 15 | m + m' = 5 |
| 2) n = 20 | m + m' = 23 |
| 3) n = 25 | m + m' = 30 |
| 4) n = 35 | m + m' = 10 |
| 5) n = 17 | m + m' = 7 |
| 6) n = 32 | m + m' = 30 |
| 7) n = 50 | m + m' = 18 |
| 8) n = 27 | m + m' = 7 |
| 9) n = 19 | m + m' = 26 |
| 10) n = 20 | m + m' = 10 |
| 11) n = 14 | m + m' = 9 |
| 12) n = 18 | m + m' = 20 |

で表わされるものを好適に使用することができる。

- 7 -

って用途に応じた溶剤を加えて適当な濃度の液状品とすることもできる。このことは従来の溶剤可溶性の染料が一般に粉末あるいはフレークなどの形で用いられていることからくる溶解速度の違い、取扱いにくい欠点および芳香族炭化水素系溶剤に僅かしか溶けない欠点、染料を溶解するための余分な装璜を必要とする欠点などを解決し得ることを意味する。

さらに本発明の方法の大きな特徴の一つは、染料をポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合物で単に混合処理することのみで無極性溶剤である芳香族炭化水素系溶剤に可溶型とすることができる点であり、このことは工業の見地からも非常に有利である。また溶解性については既存の油溶性染料に比較してより大きな溶解性をもつことも一つの大きな特徴である。

本発明によって得られる染料組成物は、その組成物の化学的および物理的特性から広範囲を分野に使用することができ、たとえば各種インキ、ラッカー用としてあるいは木材、油、天然および合

特開 昭52-108421(3)

本発明で使用される染料としては、2:1型クロムおよびコバルト錯塩染料〔C.I.ソルベントイエロー61(アイゼンズビロンイエローGRH、保土谷化学製品)、C.I.ソルベントレッド83(アイゼンズビロンレッドBBH、保土谷化学製品)、C.I.ソルベントブラック22(アイゼンズビロンブラックBH、保土谷化学製品)など〕、1:1型クロムおよびコバルト錯塩染料〔C.I.ソルベントイエロー19(ザボンファストイエローGR、BA&F社製品)など〕、銅フタロシアニン染料(ザボンファストブルーHFL、BA&F社製品)など)、分散染料〔C.I.デエスパーズレッド4(ダイヤセリトンファストピンクR、三変化成社製品)など〕、を好適に使用することができる。

本発明の方法で得られる芳香族炭化水素系溶剤に可溶な形態は、可溶化剤の染料溶液、可溶化剤を回収したペースト状あるいは三本ロールで調製したペースト状であり(以下これらを染料組成物という)、これらのペースト状のものは場合によ

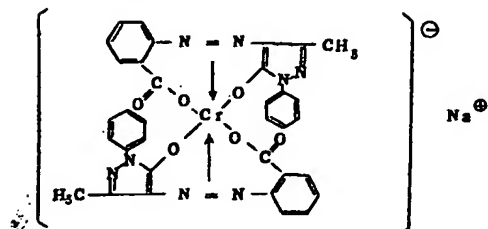
- 8 -

成ワックス、合成樹脂などに対するすぐれた着色剤として、またガソリン、潤滑油およびその他の石油製品の着色変性剤などとして広範囲な用途がある。

以下実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の例だけに限定されるものではない。文中部および多は特別に記載のない限り、重量部および重量多を意味する。

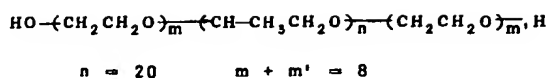
実施例 1

下記構造式



で示される2:1型クロム錯塩染料50部をキシレン200容量部に分散し、かきまぜながらこの

中に下記構造式



で示されるポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合体75部を加え、90～100℃で2時間保ち、2:1型クロム錯塩染料が完全に溶解したことを確認後、溶媒のキシレンを回収し、130部の染料組成物を得た。

この染料組成物は、トルエン、キシレン、ステレン、などの芳香族炭化水素系溶剤に可溶で黄色の色相を呈し、200部/100容量部ステレンの溶解性をもっていた。これに対し、この処理をしない上記2:1型クロム錯塩染料の場合の溶解性は0.02部/100容量部ステレンであった。

実施例2

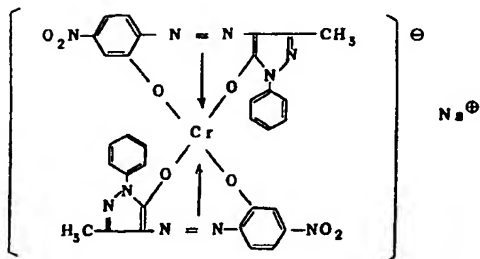
下記構造式

-11-

この染料組成物は、キシレン、トルエン、ステレン、などの芳香族炭化水素系溶剤に可溶で黒色の色相を呈し、250部/100容量部ベンゼンの溶解性をもっていた。これに対し、この処理をしない上記2:1型クロム錯塩染料の場合の溶解性は0.01部/100容量部ベンゼンであった。

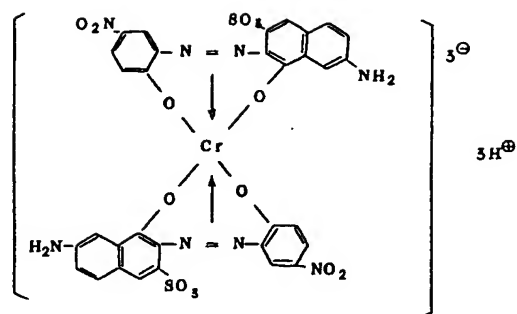
実施例3

下記構造式

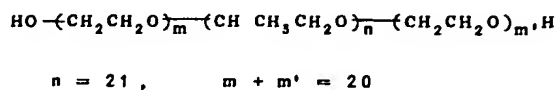


で示される2:1型クロム錯塩染料60部をベンゼン100部に分散し、下記構造式

-13-

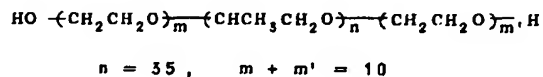


で示される2:1型金属錯塩染料25部をトルエン300容量部に分散し、下記構造式



で示されるポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合体50部を加え、75～85℃で1時間保ち、2:1型クロム錯塩染料が完全に溶解したことを確認後、溶媒のトルエンを回収し、80部の染料組成物を得た。

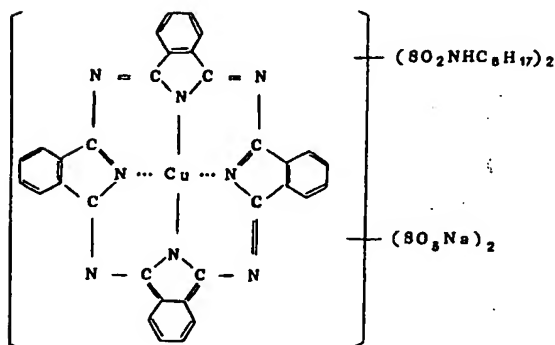
-12-



で示されるポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合体100部を加え、50～60℃で0.5時間保ち、260部の染料溶液を得た。

実施例4

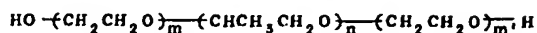
下記構造式



-14-

-138-

で示される銅フタロシアニン染料50部をベンゼン250部に分散し、下記構造式



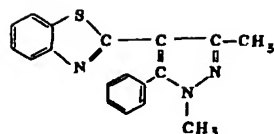
$$n = 17, \quad m + m' = 10$$

で示されるポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合体80部を加え、50～60℃で1時間保ち、銅フタロシアニン染料が完全に溶解したことを確認後、溶媒のベンゼンを回収し、153部の染料組成物を得た。

この組成物は、キシレン、ベンゼン、トルエン、などの芳香族炭化水素系溶剤に可溶で青色の色相を呈し、250部/100容量部キシレンの溶解性をもっていた。これに対し、この処理をしない上記銅フタロシアニン染料の場合の溶解性は0.005部/100容量部トルエンであった。

実施例5

下記構造式



で示される分散染料40部をトルエン400部に分散し、下記構造式



$$n = 25, \quad m + m' = 10$$

で示されるポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合体60部を加え、80～90℃で2時間保ち、分散染料が完全に溶解したことを確認後、溶媒のトルエンを回収し、100部の染料組成物を得た。

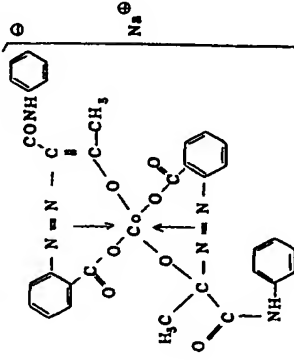
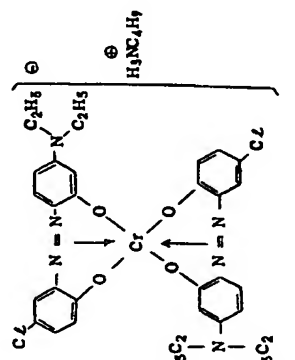
この組成物はキシレン、ベンゼン、トルエン、ステレンなどの芳香族炭化水素系溶剤に可溶で赤褐色の色相を呈し、270部/100容量部キシレンの溶解性をもっていた。これに対し、この処理をしない上記分散染料の場合の溶解性は0.1部

-15-

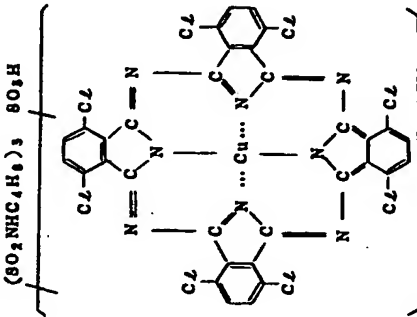
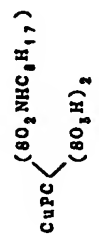
/100容量部キシレンであった。

以下次表に示す染料を一般式(1)で表わされるポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合体で混合処理し、芳香族炭化水素系溶剤可溶型の染料組成物を得ることができた。なお表中の溶解度は混合処理が終了したのち溶媒を回収して得られた染料組成物のトルエンに対する溶解度である。またCuPcは銅フタロシアニン残基を表わす。

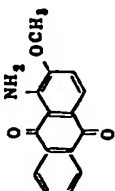
-16-

実施例	染料	ポリプロピレングリコールと エチレンオキサイドとの重合体	混合処理			トルエン 中の色相	溶解度 (染料/トルエン 100容量部)
			溶媒	温度 (°C)	時間 (h)		
6		$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m'}\text{H}$ $n = 31, m + m' = 26$	キシレン	90~ 100	1	緑味黄色	300
7		$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m'}\text{H}$ $n = 25, m + m' = 26$	トルエン	75~ 80	2	赤色	280

実施例	染料	染料	ポリプロピレングリコールと エチレンオキシドとの重合物	混合処理			トルエン 中の色相	溶解度 (染料/トルエン 100 容量部)
				溶媒	温度 (°C)	時間 (h)		
8			$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m'}\text{H}$	ベンゼン	50~ 60	3	紫色	270
9	$\text{CuPc} \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{H} \end{array}$ $(\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{NHCH}_3)_2$		$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m'}\text{H}$ $n = 19, m + m' = 17$	トルエン	70~ 80	1.0	青色	260

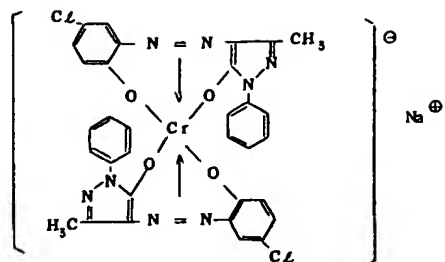
実施例	染料	ポリプロピレングリコールと エチレンオキシドとの重合物	混合処理			トルエン 中の色相	溶解度 (染料／トルエン 100 容量部)
			溶媒	温度 (℃)	時間 (h)		
10		$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m'}\text{H}$ $n = 15, m + m' = 16$	ベンゼン	50～ 60	2.0	青緑色	190
11		$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m'}\text{H}$ $n = 28, m + m' = 19$	トルエン	80～ 90	1.0	青色	150

実施例	染料	染料	ポリプロピレングリコールと エチレンオキサイドとの重合体	混合処理			トルエン 中の色相	溶解度 (染料/トルエン 100 容重部)
				溶媒	温度 (°C)	時間 (h)		
12			$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{\overline{m}}-(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{\overline{n}} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{\overline{m}'}\text{H}$	キシレン	80~ 85	1.0	青色	110
13			$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{\overline{m}}-(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{\overline{n}} \\ -(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{\overline{m}'}\text{H}$ $n = 30, m + m' = 19$	トルエン	80~ 85	2.0	橙赤色	120

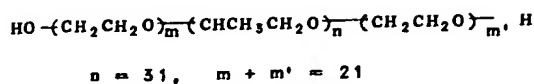
実施例	染料	科	ポリプロピレングリコールと エチレングリコールとの重合体	混合処理			トルエン 中の色相	溶解度 (染料/トルエン 100 容量部)
				溶媒	温度 (°C)	時間 (h)		
14			$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m'}\text{H}$ $n = 27, \quad m + m' = 15$	ベンゼン	50~ 60	2.5	赤色	180

実施例 15

下記構造式



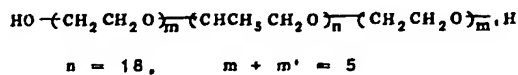
で示される 2 : 1 型クロム錯塩染料 40 部に、下記構造式



で示されるポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合体 80 部を加え、3 本ロール（井上製作所製）で常温下 1 時間練り、118 部の染料組成物を得た。

-23-

で示される銅フタロシアニン染料 50 部に、下記構造式



で示されるポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合体 75 部を加え、3 本ロールで常温下に 1 時間練り、123 部の染料組成物を得た。

この染料組成物は、ベンゼン、トルエン、キシレン、ステレンなどの芳香族炭化水素系溶剤に可溶で青色の色相を呈し、250 部 / 100 容量部トルエンの溶解性をもっていた。これに対し、この混合処理をしない上記銅フタロシアニン染料の場合の溶解性は 0.003 部 / 100 容量部トルエンであった。

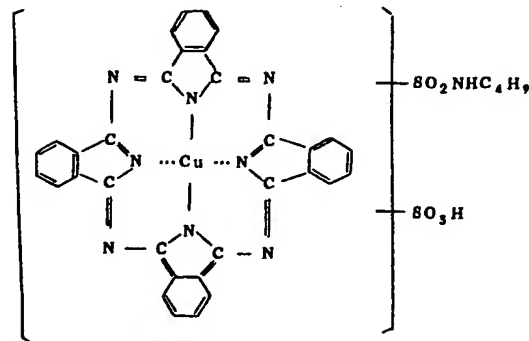
実施例 16

下記構造式

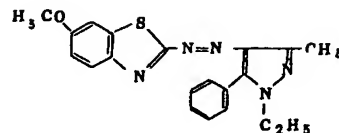
この染料組成物は、ベンゼン、トルエン、ステレンなどの芳香族炭化水素系溶剤に可溶で赤色の色相を呈し、210 部 / 100 容量部キシレンの溶解性をもっていた。これに対し、この混合処理をしない上記 2 : 1 型クロム錯塩染料の場合の溶解性は 0.001 部 / 100 容量部キシレンであった。

実施例 16

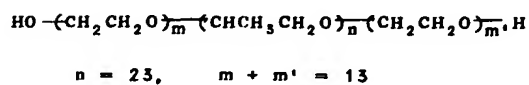
下記構造式



-24-



で示される分散染料 20 部に、下記構造式

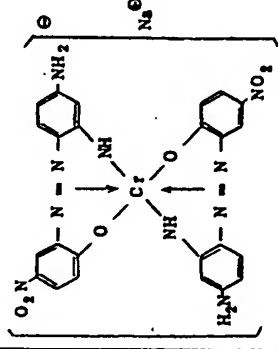
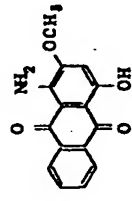


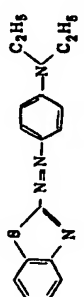
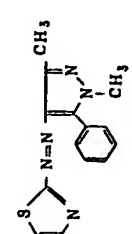
で示されるポリプロピレングリコールとエチレンオキサイドとの重合体 30 部を加え、3 本ロールで常温下に 1 時間練り、48 部の染料組成物を得た。

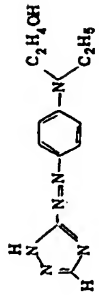
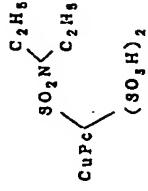
この染料組成物はベンゼン、トルエン、キシレン、ステレンなどの芳香族炭化水素系溶剤に可溶で赤色の色相を呈し、280 部 / 100 容量部トルエンであった。これに対し、混合処理しない上記分散染料の場合の溶解性は 0.2 部 / 100 容量部トルエンであった。

以下次表に示す染料を一般式(1)で表わされるが

リブロビレングリコールとエチレンオキシドとの重合物で三本ロールを使用し、混合処理して芳香族炭化水素系溶剤可溶型の染料組成物を得ることができた。なお表中の溶解度は、得られた染料組成物のトルエンに対する溶解度である。またCuPcは銅フタロシアニン残基を喪失す。

実施例	染料	部	ポリプロピレングリコールと エチレンオキササイドとの重合物	部	混合処理		トルエン 中の色相	溶解度 (染料組成物 100容量部NCC)
					温度 (°C)	時間 (h)		
19		30	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m'}\text{H}$ $n = 19, \quad m + m' = 7$	60	20~ 25	2	褐色	230
20		40	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m'}\text{H}$ $n = 26, \quad m + m' = 18$	65	50~ 55	1	赤色	175

実施例	染料	部	ポリプロピレングリコールと エチレンオキサイドとの重合物	部	混合処理		トルエン 中の色相	溶解度 (染料組成物 100 容量部Me ₂ C ₂)
					温度 (°C)	時間 (h)		
21		35	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O})_n-$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m'}\text{H}$ $n = 15, m + m' = 8$	70	30~ 35	1	赤色	320
22		50	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O})_n-$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m'}\text{H}$ $n = 20, m + m' = 11$	110	20~ 25	0.5	赤色	290

実施例	染料	科	部	ポリプロピレングリコールと エチレンオキサイドとの重合物	部	混合処理		トルエン 中の色相	溶解度 染料組成物 100容量部トルエン
						温度 (℃)	時間 (h)		
23			70	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CHCHCH}_3\text{CH}_2\text{O})_n- \\ -(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m'}\text{H}$ $n \approx 30, m + m' \approx 14$	150	40~ 45	1	黄色	250
24			30	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CHCHCH}_3\text{CH}_2\text{O})_n- \\ -(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m'}\text{H}$ $n \approx 32, m + m' \approx 20$	50	20~ 30	1.5	青色	220

実施例	染料	科	部	ポリプロピレングリコールと エチレンオキサイドとの重合物	部	混合処理		トルエン 中の色相	溶解度 (染料組成物 100容量部トルエン)
						温度 (℃)	時間 (h)		
25	CuPc-(SO ₃ H) ₃		30	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m'}\text{H}$ $n = 30, m + m' = 15$	70	50~ 60	1	青色	290

保土谷化学工業株式会社